



**Europäisches  
Patentamt**

**European  
Patent Office**

**Office européen  
des brevets**

**Bescheinigung**

**Certificate**

**Attestation**

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

**Patentanmeldung Nr.    Patent application No.    Demande de brevet n°**

02425408.8

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

**R C van Dijk**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Anmeldung Nr:  
Application no.: 02425408.8  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 20.06.02  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

STMicroelectronics S.r.l.  
Via C. Olivetti, 2  
20041 Agrate Brianza (Milano)  
ITALIE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

A molecular memory obtained using DNA strand molecular switches and carbon nanotubes, and manufacturing method thereof

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

G11C13/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

MEMORIA MOLECOLARE REALIZZATA MEDIANTE INTERRUTTORI  
MOLECOLARI A FILAMENTI DI DNA E NANOTUBI DI CARBONIO E  
RELATIVO METODO DI FABBRICAZIONE

5        La presente invenzione riguarda una memoria  
molecolare, e più specificatamente una memoria  
molecolare realizzata mediante interruptori molecolari a  
filamenti di DNA e nanotubi di carbonio.

La presente invenzione è inoltre relativa ad un  
10 metodo di fabbricazione di tale memoria molecolare.

Negli ultimi anni, il consistente successo della  
tecnologia CMOS è stato determinato fondamentalmente  
dalla possibilità di ridurre costantemente le dimensioni  
dei dispositivi elettronici. Infatti, questa tecnologia  
15 segue la cosiddetta legge di Moore, secondo la quale il  
numero dei transistori realizzabili su un circuito  
integrato e, conseguentemente, la velocità di calcolo  
dovrebbero raddoppiare in un arco temporale che va dai  
18 ai 24 mesi.

20        Tuttavia, è convinzione comune che la  
microelettronica convenzionale in silicio non potrà  
continuare indefinitamente a seguire questa legge in  
quanto prima o poi saranno certamente raggiunti dei  
limiti fisici che impediranno agli attuali circuiti di  
25 funzionare in modo affidabile a dimensioni nanometriche,

mentre allo stesso tempo un incremento esponenziale dei costi di fabbricazione renderà proibitivo aumentare ulteriormente i livelli di integrazione. Aumentando la densità dei dispositivi elettronici su un chip, infatti,  
5 fenomeni come la necessità di dissipare il calore generato da circuiti così densi e la transizione dal comportamento classico a quello quantistico dei portatori di carica rallenteranno notevolmente il progresso.

10 In particolare, grazie all'uso delle tecniche litografiche, sono state attualmente raggiunte, dimensioni dell'ordine di 100 nm. Nonostante i rapidi progressi raggiunti nell'attuale processo di integrazione di scala, la tecnologia attuale è  
15 difficilmente scalabile ulteriormente al di sotto di questa dimensione critica. Infatti, raggiunta tale dimensione critica, le piccole correnti elettriche che trasportano l'informazione si trasferiscono incontrollabilmente da un dispositivo all'altro. In  
20 particolare, quando gli effetti quantistici iniziano ad essere rilevanti, i transistori tendono a perdere gli elettroni che rappresentano l'informazione, per cui diventa difficile mantenerli nello stato originario. Si prevede che, al di sotto delle dimensioni indicate di  
25 100 nm, queste difficoltà diventino rilevanti.

L'esigenza di risolvere questi problemi ha spinto la ricerca verso lo studio di nuove tecnologie basate sull'impiego di materiali organici che possano sostituire, del tutto o in parte, il silicio nella  
5 realizzazione dei dispositivi elettronici.

L'elettronica molecolare ha le potenzialità per superare i limiti della tecnologia in silicio, in quanto è possibile fabbricare dispositivi a singola molecola che si organizzano in parallelo mediante tecniche di  
10 auto-assemblaggio, anche economicamente vantaggiose.

In particolare, mentre con le attuali tecnologie è possibile produrre unità di memorie Flash ad alta densità con capacità dell'ordine di 64-128 Mbit, ma con elevati costi, in futuro, ricorrendo a memorie di tipo  
15 molecolare sarà possibile raggiungere capacità di memoria di diverse decine o centinaia di Gbit, in cui ciascuna cella di memoria sarà costituita da una o più molecole, la cui configurazione strutturale può essere associata a diversi stati possibili e modificabili, per  
20 mezzo di interazioni a livello atomico ovvero di singolo elettrone.

È nata, quindi, l'esigenza di esplorare la possibilità di passare dalle attuali tecnologie di assemblaggio del tipo dall'alto in basso ("top-down"),  
25 mediante le quali è possibile arrivare alle dimensioni

volute con rimozioni successive di una quantità  
macroscopica di un materiale a tecnologie del tipo dal  
basso in alto ("bottom-up"), mediante le quali è  
possibile realizzare, e successivamente assemblare,  
5 componenti nanoscopici partendo da singoli atomi o  
molecole, in cui, cioè, i dispositivi coinvolti nella  
gestione e ritenzione dei dati sono molecole disposte ed  
interconnesse in modo da formare un circuito.

Svariati sono i prototipi di dispositivi molecolari  
10 proposti, come descritti nell'articolo di "review" da C.  
Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, Nature 408, 541  
(2000).

In questi prototipi, il problema del monitoraggio  
della molecola, in modo da riportarne il suo  
15 comportamento al mondo macroscopico, è stato finora  
implementato con l'introduzione del microscopio a  
scansione a effetto tunnel (STM).

Tuttavia, allo stato attuale le diverse soluzioni  
proposte non consentono l'integrazione su larga scala  
20 dell'elettronica molecolare a scopo di  
industrializzazione.

Fra i diversi prototipi di memorie molecolari che  
sono stati proposti ed impieganti tipi differenti di  
molecole, due meritano una particolare attenzione: la  
25 memoria non volatile basata sull'uso della molecola di



bipiridina realizzata dall'Università di Liverpool,  
descritta in Gittins et al., Nature 408, 67 (2000), e la  
memoria molecolare basata sull'uso della molecola di  
rotaxano, descritta nel brevetto U.S. N.6,128,214,  
5 concesso nell'ottobre 2000 a nome della Hewlett-Packard.

In particolare, in una memoria molecolare la  
ritenzione del bit di informazione viene affidata ad una  
molecola che agisce da interruttore. In dettaglio,  
l'Università di Liverpool ha realizzato un interruttore  
10 che si basa anche sul cambiamento dello stato di  
ossidazione chimico di una molecola. In pratica, è stato  
realizzato un monostrato, contenente molecole con un  
gruppo di bipiridinio, attaccato ad un elettrodo e ad un  
nanoagglomerato ("nanocluster"), entrambi di oro,  
15 attraverso delle catene di tioli poste alle due  
estremità, come riportato in figura 1. La punta di un  
microscopio a scansione a effetto tunnel registra il  
flusso di corrente attraverso l'interruttore molecolare.  
Gli elettroni possono essere iniettati nel gruppo di  
20 bipiridinio, applicando un'opportuna differenza di  
potenziale tra il substrato ed un elettrodo affiancato  
al monostrato autoassemblato, immerso nell'elettrolita  
circostante. Quando entrambi gli atomi di azoto sui  
cicli benzenici sono ossidati non fluisce corrente.  
25 Invece, quando viene aggiunto un elettrone su uno dei

.....due atomi di azoto, fluisce un'intensa corrente. La dimensione di questo dispositivo è pari a 10 nm.

Invece, nel brevetto US 6,128,214, la funzione di interruttore viene svolta dalla molecola di rotaxano, una molecola sintetica che possiede due stati, di cui soltanto uno consente il passaggio di corrente. A grandi linee, la molecola, inserita tra due fili conduttori, funziona come un ponte tra i fili: quando c'è, gli elettroni possono fluire da un filo all'altro, e l'interruttore è chiuso. Applicando un campo elettrico, il rotaxano cambia configurazione, il ponte scompare e l'interruttore si apre. In particolare, la molecola si comporta da interruttore chiuso e conduce per tunneling risonante quando si trova nello stato ridotto, mentre si comporta da interruttore aperto e quindi funge da barriera per la conduzione tunneling quando si trova nel suo stato ossidato.

In maggiore dettaglio, il dispositivo di memoria descritto nel brevetto US 6,128,214 è mostrato schematicamente nelle figure 2a e 2b ed è costituito da due strati paralleli di conduttori nanometrici disposti perpendicolarmente fra loro, tra i quali è interposto uno strato di molecole di rotaxano. Una molecola bistabile di rotaxano è disposta in corrispondenza di ciascuna intersezione delle coppie di conduttori e

definisce di fatto un interruttore. Una tensione applicata modifica lo stato elettronico delle molecole e, dunque, la resistenza tra i conduttori superiore ed inferiore. Gli interruttori sono attivati per  
5 ossidazione o riduzione elettrochimica delle molecole. Quando un interruttore è elettrochimicamente chiuso, la resistenza tra i conduttori connessi è bassa e questo stato costituisce un "1" logico. Quando l'interruttore è aperto, la resistenza è alta e questo stato rappresenta  
10 uno "0" logico. Per leggere lo stato dell'interruttore deve essere applicata un'altra tensione, il cui valore è tale da non determinare la commutazione dello stato della giunzione. Pertanto, il processo di lettura è non distruttivo.

15 Con le molecole descritte sopra è, quindi, possibile costruire delle celle di memoria utilizzando dei connettori tra le molecole come sistema di "crossbar" che permettono la scrittura e la lettura dello stato di ogni singolo elemento di memoria.

20 I limiti di queste memorie molecolari sono essenzialmente legati alla scarsa efficienza dei contatti, ossia alla difficoltà di mettere in contatto le molecole con i conduttori nanometrici, che sono realizzati in silicio o in metallo, alla instabilità  
25 delle molecole stesse alle elevate temperature e alla

possibilità di dare origine a percorsi multipli di corrente.

Per superare gli inconvenienti delle memorie molecolari sopra descritte, nell'articolo "Carbon  
5 Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing", *Science*, Volume 289(5476), July 7, 2000, 94-97, si propone la realizzazione di memorie non volatili basate sull'impiego di strutture molecolari note come nanotubi di carbonio (CNT).

10 È infatti nota la proprietà degli atomi di carbonio di organizzarsi in strutture differenti dando luogo a materiali di diversa forma. Infatti, il diamante è costituito da atomi di carbonio organizzati in tetraedri, mentre la grafite è costituita da atomi di  
15 carbonio organizzati in strutture planari. Queste due forme allotropiche, benché originate dallo stesso tipo di atomi, esibiscono proprietà strutturali (durezza, elasticità, attrito) e funzionali (conducibilità elettrica, colore, ecc.) assai diverse e spesso opposte.  
20 Le caratteristiche strutturali, come la durezza e la refrattarietà, della grafite e del diamante rendono difficilmente attuabile su scale nanometriche un approccio, su dispositivo, del tipo dall'alto in basso. Invece, un approccio del tipo dal basso in alto è reso  
25 possibile dall'utilizzo di un'altra forma allotropica

del carbonio, il fullerene.

Alla famiglia dei fullereni appartiene il  $C_{60}$ , noto anche come buckyball, che presenta una struttura molecolare avente forma di gabbia poliedrica, costituita da pentagoni e da esagoni. Le strutture di fullereni che si sviluppano come lunghi cilindri, piuttosto che come sfere, vengono chiamate nanotubi. La loro lunghezza (diversi micron) può essere migliaia di volte più grande del loro diametro (alcuni nanometri). Inoltre, impiegando tecniche note di sintesi molecolare, sono state osservate, in laboratorio, strutture a singola parete cilindrica (Single Walled Nanotubes - SWNT) aventi un diametro di 1-2 nm e strutture aventi pareti multiple (Multiple Walled Nanotubes - MWNT), ovvero costituite da cilindri coassiali con diametri di alcune decine di nm.

I nanotubi di carbonio sono molecole organiche composte da più atomi di carbonio interconnessi in una struttura cilindrica, caratterizzati da un peso ridotto e presentano eccezionali proprietà elastiche che li rendono durissimi, ma anche capaci di subire grandi deformazioni senza rompersi. Grazie alle loro eccezionali proprietà meccaniche ed alla loro capacità di condurre cariche elettriche, i nanotubi di carbonio, potendosi configurare sia come conduttori che come

semiconduttori, si prestano ad essere i componenti di una nuova classe di dispositivi elettronici nanometrici. In particolare, si pensa che essi avranno un ruolo primario nello sviluppo dell'elettronica molecolare per  
5 via del fatto che, grazie alle loro dimensioni laterali dell'ordine del nanometro e delle loro proprietà di conduzione elettrica, essi si comportano come dei fili conduttori quantistici di dimensione nanometrica ("quantum nanowires").

10 I nanotubi di carbonio hanno forme diverse che possono essere descritte da un vettore, detto vettore chirale  $C$ , come mostrato nella figura 3.

In particolare, in termini geometrici, un nanotubo di carbonio (CNT) può essere ricavato da un foglio di  
15 grafite, "tagliandolo" lungo delle linee (tratteggiate in figura 3) perpendicolari al vettore chirale e "arrotolandolo" nella direzione del vettore chirale stesso. In tal modo si forma un cilindro di diametro pari a  $d = |C|/\pi$ .

20 Il vettore chirale  $C$  può essere posto in relazione a due versori  $a_1$  e  $a_2$  che definiscono il reticolo dei piani nella grafite, mediante due indici  $n$  e  $m$ , secondo la seguente equazione:

$$C = n \cdot a_1 + m \cdot a_2.$$

25 A tali indici  $n$  e  $m$  sono legati un angolo  $\phi$ , detto

angolo chirale, e il diametro  $d$  del nanotubo secondo le seguenti equazioni:

$$\phi = \arccos\left[\sqrt{3}(n + m)/2\sqrt{(n^2 + m^2 + nm)}\right]$$

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

I valori degli indici  $n$  e  $m$  definiscono la chiralità del nanotubo, che è lo stato del nanotubo  
5 stesso, diverso a seconda del modo in cui gli esagoni della grafite si dispongono nel formare la struttura cilindrica. La chiralità di un nanotubo è, quindi, data dalla coppia di indici interi  $(n, m)$  e determina le caratteristiche strutturali e, conseguentemente, le  
10 proprietà di conduzione di un nanotubo. In particolare, in relazione alla struttura, i nanotubi che hanno gli indici  $n$  ed  $m$  uguali, nanotubi  $(n, n)$ , sono detti nanotubi armchair per via della disposizione degli esagoni di grafite rispetto all'asse del nanotubo  
15 stesso; i nanotubi in cui uno dei due indici è nullo  $(n, 0)$ , sono detti a zig-zag; mentre i nanotubi con indici differenti sono detti in generale chirali.

La chiralità condiziona la conduttanza del nanotubo, la sua densità, la struttura reticolare e  
20 altre proprietà. Gli indici chirali possono, in linea di principio, essere ottenuti sperimentalmente, misurando

l'angolo chirale  $\phi$  e il diametro  $d$  del nanotubo con un  
microscopio a trasmissione elettronica TEM (Transmission  
Electron Microscope - TEM) o con un microscopio di  
scansione a effetto tunnel (Scanning Tunneling  
5 Microscope - STM).

Inoltre, a seconda della loro chiralità i nanotubi  
possono essere metallici o semiconduttori. Infatti,  
nanotubi i cui indici di chiralità soddisfano la  
seguinte relazione:

10 
$$n - m = 3 \cdot l \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

sono metallici e, quindi, conduttori; tutti gli altri  
presentano un salto energetico ("bandgap") non nullo e,  
pertanto, si comportano come semiconduttori. I nanotubi  
armchair sono metallici.

15 Il salto energetico fondamentale di un nanotubo di  
carbonio semiconduttore dipende dal diametro  $d$  del  
nanotubo, in base alla seguente relazione:

$$E_{\text{gap}} = 2y_0 a_{\text{cc}} / d$$

dove  $y_0$  è l'energia di legame degli atomi di carbonio, e  
 $a_{\text{cc}}$  è la distanza tra due atomi vicini di carbonio.

20 Pertanto, modificando opportunamente la chiralità  
del nanotubo e, quindi, il suo diametro, è possibile  
modularne il salto energetico. Le due differenti  
strutture geometriche della molecola (quella iniziale e  
quella modificata) possono rappresentare quindi due



stati stabili.

I nanotubi al carbonio possono essere prodotti in  
quantità macroscopiche utilizzando diverse tecniche:  
l'ablazione laser, la scarica ad arco oppure la  
5 deposizione chimica da fase vapore. Per una trattazione  
più dettagliata a riguardo di questa ultima tecnica si  
veda ad esempio H. M. Cheng et al., Appl. Phys. Lett.  
72, 3282 (1998).

In particolare, quest'ultima tecnica risulta essere  
10 compatibile con i metodi utilizzati nell'ambito  
dell'industria microelettronica e consente di far  
crescere nanotubi su substrato. Utilizzando le varie  
tecniche è risultato che il nanotubo che si riesce a  
produrre in maggiore quantità è il nanotubo (10,10).

15 Come detto, i nanotubi di carbonio costituiscono  
una via per rispondere all'esigenza di ridurre le  
dimensioni dei dispositivi presenti nei circuiti  
integrati. Infatti, per mezzo di tali versatili molecole  
è stata aperta la strada verso la costruzione di  
20 transistori molecolari. In particolare, la prima  
realizzazione di un transistor ad effetto di campo  
(FET, field-effect transistor), in cui il canale era un  
nanotubo funzionante a temperatura ambiente, è stata  
compiuta dai ricercatori del gruppo di Dekker  
25 dell'Università di Delft nel 1998. Per una trattazione

più dettagliata dell'argomento si veda ad esempio S. J. Tans et al., Nature, 393, 49 (1998). Essi hanno depositato due elettrodi di oro (che fungevano da sorgente e pozzo) su un substrato di ossido di silicio  
5 cresciuto su silicio (porta) e hanno collegato questi due elettrodi con una struttura a singola parete cilindrica (SWNT) che fungeva da canale. Hanno misurato la caratteristica corrente-tensione di questo dispositivo a tre terminali e hanno verificato che  
10 rispettava la caratteristica di un transistor ad effetto di campo.

Un ulteriore dispositivo elettronico nanometrico è descritto nel summenzionato articolo "Carbon Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular  
15 Computing" ed è mostrato nelle figure 4a e 4b. Il dispositivo elettronico nanometrico consiste essenzialmente in un substrato (ad esempio silicio drogato) sul quale sono disposti dei nanotubi su due diversi livelli posti in direzione ortogonale tra loro e  
20 separati verticalmente di 1-2 nm, in modo da incrociarsi in corrispondenza di ciascun elemento di memoria. Tra il substrato conduttivo e il primo livello di nanotubi è posto un dielettrico (ad esempio, ossido di silicio,  $\text{SiO}_2$ ), allo scopo di isolare il primo livello di  
25 nanotubi dal substrato, che viene polarizzato con un

livello di tensione di riferimento (massa). Inoltre, i nanotubi del secondo livello sono disposti sopra degli spaziatori di materiale dielettrico (organico o inorganico), in modo da risultare isolati dai nanotubi  
5 del primo livello. Invece, nessun dielettrico è interposto in corrispondenza degli incroci tra i nanotubi del primo livello e quelli del secondo livello.

I nanotubi sono poi collegati al resto del circuito all'esterno della griglia attraverso contatti, ad  
10 esempio in oro, che vengono impiegati sia in fase di scrittura che di lettura. In particolare, la scrittura del singolo elemento di memoria viene realizzata imponendo un'azione elettrostatica tra il substrato e l'incrocio dei due nanotubi attraverso il dielettrico.

15 I valori di tensione imposti dipendono dallo spessore del dielettrico e dai livelli energetici richiesti per garantire un cambiamento di stato del nanotubo (On/Off), in modo che tali cambiamenti siano reversibili. Gli stati Off ed On per il singolo elemento  
20 di memoria sono mostrati nelle figure 5a e 5b rispettivamente. In particolare, è stato stimato un valore di tensione pari a 4,5V per lo stato On e pari a 20V per lo stato Off.

Pertanto, la lettura del singolo elemento di  
25 memoria avverrebbe, sempre per mezzo dei contatti

elettrici disposti sul bordo della griglia, per via elettrica, rilevando il valore di resistività che si associa ai due stati On/Off.

Le principali limitazioni che impediscono al  
5 momento lo sviluppo industriale di tale approccio sono le seguenti.

Una prima limitazione è rappresentata dal fatto che le tecniche impiegate per la realizzazione di tale architettura non consentono di controllare la natura dei  
10 nanotubi impiegati. In particolare, si avrà una distribuzione casuale di nanotubi metallici (M) e di nanotubi semiconduttori (S). Ciò implica che, in fase di lettura, i valori di resistività rilevati su celle diverse che si trovano nello stesso stato On o Off  
15 subiscono delle fluttuazioni, anche rilevanti, in funzione della configurazione geometrica (chiralità) dei due nanotubi interessati. Sono possibili, ad esempio, incroci tra nanotubi M-M, M-S, S-S a cui si associano diversi livelli di resistività relativi sia allo stato  
20 di On che a quello di Off. Ciò nonostante restano, comunque, sostanzialmente distinguibili i livelli di resistività relativi ai due stati On-Off.

Una seconda limitazione, che può impedire il funzionamento dell'architettura di memoria non volatile  
25 descritta, consiste nella possibilità che, durante le

operazioni di lettura, si stabiliscano dei percorsi di corrente in grado di falsare l'interpretazione dello stato di una singola cella. Questo problema è noto e si presenta, ad esempio, nei sistemi di scanning ottico di tipo matriciale. A scopo esemplificativo, in figura 6 è  
5 riportato uno schema di principio in cui l'acquisizione dello stato viene di fatto falsata per effetto dei percorsi multipli della corrente. Generalmente, questo problema viene risolto usando dei diodi rettificatori in  
10 serie ad ogni elemento di sensing, così da evitare che gli stessi diodi vengano attraversati dalle correnti inverse. Nel caso in oggetto questa possibilità rischierebbe di influire fortemente sulla complessità del sistema, ovvero sulla capacità di memoria finale, a  
15 meno che non si riescano ad integrare le funzioni di rettificazione, agendo direttamente sulle caratteristiche metallo-semiconduttore degli stessi nanotubi. In tal modo, si potrebbero generare delle giunzioni Schottky già integrate nella matrice di celle.

20 Una terza limitazione è rappresentata dal fatto che la configurazione prevede la fabbricazione, disposizione e manipolazione di nanotubi singoli, opportunamente organizzati e isolati dal resto della struttura. Questa operazione è molto difficile, oltre che costosa, in  
25 quanto i prodotti dei processi di sintesi sono,

generalmente, fasci di nanotubi e l'estrapolazione di una singola molecola dal fascio richiederebbe passi di processo aggiuntivi, unitamente alla manipolazione delle stesse.

5       Scopo della presente invenzione è quindi quello di realizzare una memoria molecolare utilizzando nanotubi di carbonio e di fornire un relativo metodo di fabbricazione che consentano di superare gli inconvenienti dei dispositivi di memoria secondo l'arte  
10   nota.

Secondo la presente invenzione viene realizzata una memoria molecolare, come definita nella rivendicazione 1.

Secondo la presente invenzione viene inoltre  
15   fornito un metodo di fabbricazione di una memoria molecolare, come definito nella rivendicazione 3.

Per una migliore comprensione della presente invenzione ne viene ora descritta una forma di realizzazione preferita, a puro titolo di esempio non  
20   limitativo e con riferimento ai disegni allegati, nei quali:

- la figura 1 mostra il passaggio di una molecola bipyridinica allo stato conduttivo per riduzione di un anello benzenico, secondo l'arte nota;

25       - le figure 2a e 2b mostrano l'architettura di una

memoria molecolare utilizzante molecole di rotaxano,  
secondo l'arte nota;

- la figura 3 mostra la caratterizzazione della  
geometria di un nanotubo di carbonio mediante il vettore  
5 chirale;

- le figure 4a e 4b mostrano l'architettura di una  
memoria nonvolatile utilizzante nanotubi di carbonio  
secondo l'arte nota;

- le figura 5a e 5b mostrano una schematizzazione  
10 degli stati Off e On di un elemento di memoria della  
memoria di figure 4a e 4b;

- la figura 6 mostra una schematizzazione di come  
nella memoria non volatile di figure 4a e 4b può  
avvenire una lettura falsata causata dalla presenza di  
15 cammini multipli;

- la figura 7 mostra una matrice di nanoelettrodi  
depositati su ossido di silicio, secondo l'invenzione;

- la figura 8 mostra la fase di deposito di un  
catalizzatore sugli elettrodi, secondo l'invenzione;

20 - la figura 9 mostra la crescita da deposizione  
chimica da fase vapore di una matrice di nanotubi,  
assistita da campi elettrici orientati, secondo  
l'invenzione;

- la figura 10 mostra una molecola di benzino;

25 - la figura 11a mostra la simulazione di una

cicloaddizione alla parete (sidewall) [2+2] di una molecola di benzino ad un nanotubo (10, 10);

- la figura 11b mostra la distribuzione degli elettroni di legame che si stabilisce dopo una  
5 cicloaddizione come risultato di una simulazione a principi primi;

- la figura 12 mostra uno schema, in vista trasversale, della punta di un microscopio a forza atomica usata per il processo della "Dip Pen  
10 Nanolithography (DPN)" che fa avvenire localmente la reazione di cicloaddizione;

- la figura 13 mostra la distribuzione degli elettroni quando è avvenuta la reazione di sostituzione di un radicale alchilico (reazione di Friedel e Crafts)  
15 alla terminazione benzinica del nanotubo funzionalizzato;

- la figura 14 mostra la traccia delle sonde di cattura del DNA sui nanoelettrodi di polisilicio, secondo l'invenzione;

20 - la figura 15 mostra il procedimento di scrittura tramite ibridazione delle sonde di cattura in celle, secondo l'invenzione;

- la figura 16 mostra le sonde di cattura ibridizzate e non ibridizzate nelle varie celle di  
25 memoria, secondo l'invenzione;



- la figura 17 mostra la formazione dei legami ammidici -CONH- fra un nanotubo funzionalizzato e una sonda di DNA ibridizzato e non ibridizzato, ottenuta mediante l'applicazione di un campo elettrico fra  
5 nanotubo e nanoelettrodo, secondo l'invenzione; e

- la figura 18 mostra uno schema di principio di una memoria molecolare secondo l'invenzione.

L'idea che sta alla base della presente invenzione è la realizzazione di una memoria non volatile costruita  
10 secondo una architettura che prevede l'uso di nanotubi al carbonio quali connettori elettrici e di filamenti di DNA quali mezzi fisici su cui scrivere l'informazione.

In altri termini, la memoria non volatile secondo la presente invenzione è realizzata mediante un insieme  
15 di interruttori molecolari a filamenti di DNA, il cui indirizzamento è controllato tramite fili molecolari costituiti da nanotubi di carbonio.

In particolare, essa è costituita da un array di celle di memoria molecolari in cui i singoli dispositivi  
20 sono assemblati insieme in maniera controllabile ed ordinata, ed è possibile leggere elettronicamente il loro stato tramite un sistema di nanoelettrodi a cui fanno capo i singoli fili molecolari. Ciò consente di riprodurre a livello molecolare le funzioni di una

memoria tradizionale, ovvero basata su dispositivi elettronici a semiconduttore.

Come è noto, infatti, il DNA, la molecola depositaria dell'informazione genetica, può essere  
5 considerata come un'alternativa valida alla realizzazione di circuiti molecolari. Infatti, è emerso negli ultimi anni che è possibile trasportare carica elettrica attraverso la doppia elica del DNA. In particolare, in base agli studi compiuti alla Delft  
10 University in Olanda è stato verificato sperimentalmente, misurando il trasporto di carica attraverso un doppio filamento di DNA di una decina di nanometri che contatta due nanoelettrodi, che il DNA si comporta come un buon conduttore di elettricità. Per una  
15 trattazione più dettagliata dell'argomento si veda ad esempio Danny Porath, Alexey Bezryadin, Simon de Vries & Cees Dekker, Nature, 403, 635 (2000).

Il DNA può essere considerato, sotto questo aspetto, anch'esso come un filo molecolare, dato che le  
20 sue dimensioni laterali si aggirano intorno ai 4 nm. La conduzione è possibile solo se si ha un doppio filamento di DNA, ovvero se il DNA è ibridizzato. Esistono vari modelli che spiegano il fenomeno della conduzione attraverso la doppia elica. In un primo modello (DNA  
25 come filo conduttore), il doppio filamento di DNA

contiene due filamenti polianionici, il cui accoppiamento influisce sul trasferimento di carica nella doppia elica tramite un processo detto di superscambio, in cui uno stato eccitato è separato da  
5 ponti fra le basi coniugate.

In un secondo modello (modello dell'hole hopping), non è necessaria la coniugazione fra le basi ma è sufficiente una distribuzione discreta delle coppie di basi lungo il filamento. Il trasferimento di carica  
10 avviene attraverso l'incanalamento della carica attraverso le basi.

In un terzo modello che è un ibrido dei due precedenti (salto del polarone assistito da fononi), un polarone nel DNA, che si estende per una lunghezza di 5  
15 - 7 coppie di basi, può favorire la conduzione lungo il filamento grazie ai movimenti interni che avvengono nel filamento stesso e che determinano il salto del polarone stesso.

L'idea che sta alla base dell'invenzione è la  
20 realizzazione di una memoria non volatile che sfrutta il fenomeno dell'ibridazione dei filamenti di DNA come strumento per scrivere bit d'informazione.

Più in particolare, i singoli filamenti di una sonda ("probe") di DNA, funzionalizzati con gruppi  
25 tiolici, sono attaccati ad una matrice di nanoelettrodi

ricoperti, ad esempio, in oro. La superficie di un nanotubo al carbonio è, a sua volta, funzionalizzata tramite terminazioni opportune quali, ad esempio, terminazioni carbossiliche. In tal modo, i filamenti di DNA, già fissati per un estremo ai nanoelettrodi, si orientano verso il nanotubo con l'assistenza di un campo elettrico e vi si legano. Prima di realizzare effettivamente questo secondo legame si sceglie quali filamenti ibridizzare con il corrispettivo singolo filamento complementare.

Una volta chiusi i circuiti nanoelettrodo-DNA-nanotubo, solo i doppi filamenti condurranno corrente elettrica. Dove c'è un singolo filamento non si misurerà, invece, passaggio di corrente.

In questo modo viene realizzata una matrice di celle di memoria, mostrata in figura 18, a ciascuna delle quali può essere associato uno stato logico 'ON' o 'OFF'. Complessivamente questo sistema costituisce una memoria non volatile, in cui il contenuto di informazione può essere successivamente cancellato termicamente, per effetto della denaturazione.

La capacità di immagazzinare informazioni in questo tipo di memoria dipende dal numero di basi che codificano ogni singolo filamento del DNA, ovvero dalla lunghezza dell'interruttore. In particolare, se al

nanotubo al carbonio viene legato un filamento di DNA di 50 basi (per un ammontare della lunghezza pari a 16 nm) saranno possibili  $4^{50}$  combinazioni di tali basi e quindi  $4^{50}$  possibili tipi di DNA che potranno essere  
5 ibridizzate in maniera selettiva. In generale, se una sonda è formata da N basi, il numero totale di sonde di cattura che si può formare è determinato dalle combinazioni con ripetizione di N oggetti presi a 4 a 4, ovvero da  $4^N$ . Tale numero nel caso di sonde di cattura  
10 di 50 basi è già enorme.

Questo rappresenta un numero di combinazioni in pratica illimitato che garantisce la progettazione di memorie con elevate densità di dati già con filamenti così corti. È possibile dare una stima della densità di  
15 dati registrabili. Infatti, se consideriamo che un nanotubo può essere lungo alcuni micron (ad esempio 5 micron) e che la distanza fra due eliche di DNA nel nanotubo viene scelta compatibilmente con i mezzi litografici disponibili al momento della realizzazione o  
20 con tecniche "pick and place" quali, ad esempio, la Dip Pen Nanolithography, allora, ponendo, a titolo di esempio, che tale distanza possa variare tra una decina di nanometri (poniamo 30 nm) ed i 150 nm avremo che in un nanotubo lungo 5 micron possiamo sistemare da 170 a  
25 30 sonde di DNA differenti. Se consideriamo, allora, di

replicare tale struttura e di distanziare due di tali nanotubi ad una distanza che va da 150 nm a 30 nm, avremo che in un area di 5 micron  $\times$  5 micron si potranno sistemare un numero di probe che va da 1000 a 28000  
5 circa. Per una densità di informazione che va da circa 25 Gbit/in<sup>2</sup> a 650 Gbit/in<sup>2</sup>.

Sinteticamente, il procedimento per realizzare la memoria secondo l'invenzione è il seguente.

Si realizza innanzitutto la matrice di nanotubi  
10 posizionandoli secondo uno schema ben preciso. Tali nanotubi possono essere funzionalizzati in modo da avere terminazioni atomiche idonee alla formazione del legame ammidico con le sonde di cattura scelte. In particolare, tramite un sistema di posizionamento, si realizza un  
15 contatto fra i filamenti delle sonda di DNA e i nanoelettrodi. Dopo di ciò, si procede alla ibridazione selettiva delle sonde di DNA che si sono scelte per scrivere lo stato logico "1". In pratica, si scrive l'informazione tramite ibridizzazione della doppia elica  
20 nella matrice stessa. In seguito, i filamenti di DNA che non si sono ibridizzati vengono rimossi completamente mediante lavaggio.

Dopo questa fase, si procede a contattare sia le sonde di DNA ibridizzate che le sonde di DNA non  
25 ibridizzate mediante l'applicazione di un campo

elettrico orientante, in modo da rendere possibile il contatto elettrico. Allo scopo di leggere l'avvenuta ibridazione, ovvero di verificare lo stato logico di una singola cella di memoria, basterà verificare il  
5 passaggio di corrente nei filamenti di DNA mediante il sistema di interconnessioni, a nanotubi al carbonio, da un lato, e a nanoelettrodi in polisilicio, dall'altro.

Il procedimento per realizzare la memoria secondo l'invenzione verrà ora descritto maggiormente in  
10 dettaglio con riferimento alle figure 7-18.

In particolare, su un substrato 1 di ossido termico di silicio ( $\text{SiO}_2$ ), vengono realizzati una matrice di nanoelettrodi 2 e un insieme equivalente di elettrodi 3  
necessario a far crescere il sistema di nanotubi e a  
15 contattarli (figura 7).

In particolare, i nanoelettrodi 2 sono realizzati ad esempio in polisilicio, hanno dimensione inferiore a 100 nm (ad esempio 30-50 nm) e vengono contattati sul retro.

20 Sulla matrice di nanoelettrodi 2 viene, quindi, fatto crescere uno strato di ossido di silicio allo scopo di proteggere il polisilicio dalle possibili contaminazioni dovute alle successive fasi di deposizione chimica.

A questo punto, sui nanoelettrodi fra cui si vogliono far crescere i nanotubi, viene depositato un catalizzatore 4 tramite la tecnica di "soft lithography" (ad esempio, "micro contact printing") o tecniche  
5 equivalenti. Il catalizzatore 4 viene sottoposto a calcinazione, in modo tale da formare delle nanoparticelle metalliche che determineranno la crescita dei nanotubi (figura 8).

Si procede quindi alla deposizione chimica da fase  
10 vapore (CVD) assistita da un campo elettrico E, in modo tale da favorire la crescita orientata dei nanotubi di carbonio 5 (figura 9).

Una tecnica di crescita simile è, ad esempio, riportata in Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W.  
15 Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong and H. Dai, Appl. Phys. Lett. 79, 3155 (2001).

Un'alternativa al metodo di crescita CVD dei nanotubi è l'utilizzo della tecnica della nanomanipolazione. Secondo questa tecnica, i singoli  
20 nanotubi vengono allocati nelle posizioni desiderate facendo uso di una punta di un microscopio a forza atomica (AFM) come nanomanipolatore. Per una trattazione più dettagliata di questa tecnica si veda ad esempio T. Hertel, R. Martel, Ph Avouris, J. Phys. Chem. B 106, 910  
25 (1998).



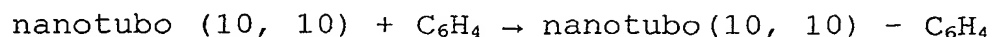
I nanotubi di carbonio che vengono utilizzati sono, in particolare, nanotubi conduttori o comunque in grado di trasferire carica elettrica, in modo tale da consentire la formazione di un contatto fra il nanotubo  
5 stesso e un filamento di DNA. Ad esempio, possono essere utilizzati nanotubi di carbonio del tipo armchair (10, 10) che sono ottimi conduttori di tipo metallico e possono essere ottenuti con rese elevate.

Dopo la formazione dei nanotubi 5, viene rimosso  
10 l'ossido di silicio protettivo presente sui nanoelettrodi della matrice, e viene depositato oro, ad esempio tramite la tecnica di "e-beam lithography" o altre tecniche note.

Si procede, quindi, alla funzionalizzazione dei  
15 nanotubi in modo che presentino terminazioni atomiche idonee alla formazione del legame ammidico con le sonde di cattura scelte. In particolare, la funzionalizzazione dei nanotubi viene effettuata depositando, ad esempio, una molecola di benzino  $C_6H_4$ , mostrata in figura 10,  
20 oppure un derivato del benzino, caratterizzato dalla presenza di una catena alchilica  $C_6H_3-R$ . Tale deposizione può essere effettuata in maniera locale, oppure facendo avvenire le reazioni in maniera locale tramite un microscopio a forza atomica, e utilizzando,  
25 ad esempio, la tecnica "Dip Pen Nanolithography" (DPN).

Per una trattazione più dettagliata di questa tecnica si veda ad esempio R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. D. Mirkin, *Science*, 283, 661 (1999).

Il benzino si legherà stabilmente alla superficie  
5 del nanotubo per cicloaddizione [2+2]:



come ad esempio descritto in "Formation of Carbon  
10 Nanotube Based Gears: Quantum Chemistry and Molecular  
Mechanics Study of the Electrophilic Addition of o-  
Benzyne to Fullerenes, Graphenes, and Nanotubes (Jaffe,  
1997).

Nelle figure 11a e 11b è mostrato schematicamente  
15 il modo in cui il nanotubo viene funzionalizzato. In  
particolare, la figura 11a mostra la simulazione di una  
cicloaddizione a parete (sidewall) [2+2] di una molecola  
di benzino ad un nanotubo (10, 10), mentre la figura 11b  
mostra la distribuzione degli elettroni di legame che si  
20 stabilisce dopo una cicloaddizione come risultato di una  
simulazione a principi primi.

Nella figura 12 è invece mostrata schematicamente  
la tecnica della Dip Pen Nanolithography (DPN) che fa  
avvenire localmente la reazione di cicloaddizione, e per  
25 la quale viene utilizzata la punta di un microscopio a

forza atomica.

La funzionalizzazione di nanotubi al carbonio è peraltro oggetto di studio in altri laboratori. In particolare, alla Rice University è stata ottenuta la  
5 funzionalizzazione dei nanotubi mediante metilazione laterale. A tal proposito si veda ad esempio E. T. Mickelson et al., J. Phys. Chem. B, 103, 4318 (1999). Inoltre, sono stati anche considerati degli approcci di funzionalizzazione laterale che fanno uso, tra l'altro,  
10 di sali di aril-diazonio. A tal proposito si veda ad esempio J. L. Bahr et al., J. Am. Chem. Soc. 123, 6536 (2001).

In ogni caso, il principio che sta alla base della funzionalizzazione è quello di porre a reagire il  
15 nanotubo stesso con molecole che, per loro natura, tendono a stabilizzarsi. Così, ad esempio, il benzino costituisce un ottimo reagente, dato che per ristabilire l'aromaticità tende ad aprire il triplo legame.

Un ulteriore aspetto della presente invenzione è  
20 rappresentato dalla possibilità di funzionalizzare in maniera locale un nanotubo con gruppi carbossilici, in particolare utilizzando le tecniche di scansione di sonda SPM (Dip Pen Nanolithography oppure Scanning Tunneling Microscopy (STM)). Con riferimento al processo  
25 di funzionalizzazione sopra descritto, se viene scelta

la prima soluzione, ossia la deposizione della molecola di benzino, si dovrà procedere ad una successiva alchilazione di Friedel e Crafts (reazione nota al fine di ottenere una terminazione alchilica). Se, invece, 5 viene depositato il benzino già alchilato, si può passare alla fase successiva, ovvero l'ossidazione delle catene alchiliche, con  $\text{KMnO}_4$ , con  $\text{HNO}_3$  o altri ossidanti, in modo tale da ottenere dei gruppi carbossilici  $-\text{COOH}$ .

10 La figura 13 mostra, a titolo di esempio, la distribuzione degli elettroni quando è avvenuta la reazione di sostituzione di un radicale alchilico (reazione di Friedel e Crafts) alla terminazione benzinica del nanotubo funzionalizzato.

15 Si procede, quindi, alla protezione dei gruppi carbossilici tramite esterificazione con alcool  $\text{R-OH}$  ( $-\text{COOH} + \text{R-OH} \rightarrow -\text{COOR} + \text{H}_2\text{O}$ ).

A questo punto, tramite un sistema di posizionamento si realizza un contatto fra i filamenti 20 delle sonde di DNA e i nanoelettrodi. In figura 14 è mostrato il posizionamento delle sonde di cattura di DNA, che può avvenire, ad esempio, tramite spotting. Le estremità delle sonde sono state precedentemente funzionalizzate tramite gruppi tiolici. In questo modo

tali sonde si legano stabilmente all'oro (per auto-assemblaggio).

In seguito, si procede alla ibridazione selettiva delle sonde scelte per scrivere lo stato logico '1'. In  
5 pratica, l'informazione viene scritta tramite ibridizzazione della doppia elica nella matrice stessa. In figura 15 viene illustrato il procedimento di scrittura dell'informazione per mezzo dell'ibridazione delle sonde di cattura con catene complementari  
10 opportunamente scelte. Questa fase consiste, di fatto, nella preparazione di una soluzione idonea contenente tutte le catene complementari alle sonde di cattura corrispondenti alle unità di memoria in cui si vuole riportare, ad esempio, lo stato logico "1". Tali catene  
15 si ibridizzano in corrispondenza di tali unità. Ad esempio, se le celle riportate in figura 13 contengono rispettivamente le sequenze (sonde):

A) CAGTC....., B) TAAGC....., C) GGCCA....., D) AAATT.....

volendo attivare lo stato logico "1" per le celle A e D  
20 e lo stato "0" per B e C, dovranno essere presenti in soluzione le due catene A') e D') complementari di A e D rispettivamente, ossia:

A') GTCAG....., D') TTAA.....,

mentre non saranno presenti le sequenze B' e C'  
25 complementari di B e C, ovvero le sequenze:

B') ATTTCG....., C') CCGGT.....

Dopodiché, i filamenti di DNA che non sono stati ibridizzati vengono rimossi completamente mediante lavaggio.

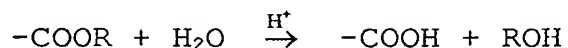
5 L'idea di utilizzare il DNA consente quindi di associare in maniera univoca ad ogni sonda di cattura la sua catena complementare dato che il fenomeno dell'ibridazione è selettivo della sequenza complementare. Come precedentemente detto, inoltre, il  
10 DNA consente una vasta scelta fra le possibili combinazioni nelle basi delle sonde di cattura. Infatti, se una sonda di cattura è formata da N basi, il numero totale di sonde di cattura che si possono formare saranno determinate dalle combinazioni con ripetizione  
15 di N oggetti presi a 4 a 4 che risultano essere pari a  $4^N$ . Tale numero nel caso di sonde di cattura di 50 basi è già enorme.

In figura 16 sono mostrate delle sonde di cattura ibridizzate e non ibridizzate nelle varie celle di  
20 memoria.

Dopo questa fase si procede a contattare sia le sonde ibridizzate che le sonde non ibridizzate mediante l'applicazione di un campo elettrico orientante, in modo da rendere possibile il contatto elettrico. Allo scopo  
25 di leggere l'avvenuta ibridazione, ovvero di verificare

lo stato logico di una singola cella di memoria, basterà  
verificare il passaggio di corrente nei filamenti di DNA  
mediante il sistema di interconnessioni, a nanotubi di  
carbonio, da un lato, e nanoelettrodi in polisilicio,  
5 dall'altro.

In figura 17 è mostrata la fase in cui vengono  
liberati nuovamente i gruppi -COOH (ad esempio mediante  
idrolisi acida) e applicando un campo elettrico fra la  
matrice di elettrodi in polisilicio e nanotubi si  
10 permetterà la formazione del legame ammidico -CONH-,  
secondo la seguente reazione di idrolisi acida:



Per le proprietà di conduzione del DNA, si avrà  
passaggio di corrente fra il nanoelettrodo ed il  
15 nanotubo del DNA ibridizzato, e ciò consente di leggere  
lo stato logico "1" o "0".

La cancellazione del contenuto di informazione  
della memoria può avvenire termicamente per effetto di  
denaturazione del DNA.

20 A titolo di esempio, nella figura 18 è mostrato un  
dispositivo di memoria, indicato nel suo insieme con 10,  
comprendente una memoria molecolare, indicata nel suo  
insieme con 11, formata da una pluralità di celle di  
memoria realizzate, ciascuna, nel modo sopra descritto.  
25 In particolare, nell'esempio illustrato nella figura 18

sono mostrate quattro celle di memoria indicate con A, B, C, D, per ognuna delle quali è indicato lo stato logico, ottenuto procedendo o meno all'ibridazione dei filamenti di DNA, indicati in figura con 12, a seconda  
5 del bit che si vuole memorizzare.

La memoria secondo l'invenzione presenta notevoli vantaggi rispetto alle memorie tradizionali. Principalmente, l'uso congiunto dei nanotubi di carbonio e del DNA stesso consente di disporre delle molecole su  
10 larga scala in maniera controllabile e ordinata.

Un ulteriore vantaggio consiste nella possibilità di ridurre la dispersione di calore e nel conseguente basso consumo di potenza.

Un ulteriore vantaggio consiste nella possibilità  
15 di eseguire la lettura elettronica delle celle  
molecolari tramite l'attuale tecnologia.

Infine, si ottiene un dispositivo molecolare ad alta densità di elementi, dell'ordine di diverse decine di Gbit/in<sup>2</sup> e i tempi di scrittura, legati alla sola  
20 ibridazione, sono ~ 1 ora.



## RIVENDICAZIONI

1. Dispositivo di memoria (10) comprendente una memoria molecolare (11), caratterizzato dal fatto che detta memoria molecolare (11) comprende mezzi di memorizzazione (13) realizzati mediante filamenti di DNA, e mezzi di collegamento (5) realizzati mediante nanotubi di carbonio per la contattazione elettrica di detti mezzi di memorizzazione (13).

2. Dispositivo di memoria secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la memorizzazione di un'informazione in detti mezzi di memorizzazione (13) avviene tramite ibridazione di detti filamenti di DNA.

3. Metodo di fabbricazione di un dispositivo di memoria (10), comprendente la fase di realizzare una memoria molecolare (11), caratterizzato dal fatto che detta fase di realizzare una memoria molecolare (11) comprende la fase di realizzare elementi di memoria (13) utilizzando filamenti di DNA, ed elementi di collegamento (5) di detti elementi di memoria (13) utilizzando nanotubi di carbonio.

4. Metodo secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto di comprendere inoltre la fase di ibridizzare detti filamenti di DNA per memorizzare un'informazione in detti elementi di memoria (13).

5. Metodo secondo la rivendicazione 3 o 4, caratterizzato dal fatto che detta fase di realizzare

elementi di memoria (13) ed elementi di collegamento (5) comprende le fasi di:

- realizzare una matrice di primi nanoelettrodi (2) su un substrato (1) di materiale isolante;

5       - formare su detto substrato (1) una pluralità di nanotubi (5) di carbonio;

- funzionalizzare detti nanotubi (5) in modo che risultino idonei alla contattazione con filamenti di DNA;

10       - contattare detti primi nanoelettrodi (2) e detti nanotubi (5) utilizzando filamenti di DNA;

- ibridizzare o meno detti filamenti di DNA a seconda dell'informazione che si vuole memorizzare.

6. Metodo secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che detta fase di formare una pluralità di nanotubi (5) comprende le fasi di:

- realizzare su detto substrato (1) una matrice di secondi nanoelettrodi (3);

20       - depositare un catalizzatore (4) sui secondi nanoelettrodi (3) fra cui si vuole far crescere detti nanotubi;

- sottoporre detto catalizzatore (4) a calcinazione, in modo da formare nanoparticelle metalliche agenti da seme per la crescita di detti nanotubi (5); e

25

- far crescere detti nanotubi (5).

7. Metodo secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che detta fase di far crescere detti nanotubi (5) comprende la fase di effettuare una  
5 deposizione chimica da fase vapore (CVD) assistita da un campo elettrico (E) tale da favorire la crescita orientata dei nanotubi (5) stessi.

8. Metodo secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che detta fase di formare una  
10 pluralità di nanotubi (5) comprende la fase di allocare i singoli nanotubi nelle posizioni desiderate facendo uso di un manipolatore.

9. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 5 a 8, caratterizzato dal fatto di  
15 comprendere inoltre la fase di funzionalizzare detti nanotubi (5).

10. Metodo secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che la funzionalizzazione di detti nanotubi (5) viene effettuata utilizzando un  
20 gruppo funzionale contenente una catena alchilica  $C_6H_5-$  R.

11. Metodo secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che detto gruppo funzionale deriva dal benzino o suoi derivati.

25 12. Metodo secondo la rivendicazione 10 o 11,



caratterizzato dal fatto di comprendere inoltre la fase di effettuare una alchilazione di Friedel e Crafts.

13. Metodo secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che la funzionalizzazione di  
5 detti nanotubi (5) viene effettuata in maniera locale utilizzando gruppi carbossilici.

14. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 10 a 12, caratterizzato dal fatto di comprendere inoltre la fase di ossidare le catene  
10 alchiliche per ottenere dei gruppi carbossilici -COOH.

15. Metodo secondo la rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto di comprendere inoltre la fase di proteggere detti gruppi carbossilici tramite esterificazione con alcool R-OH.

15 16. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 3 a 14, caratterizzato dal fatto di comprendere la fase di funzionalizzare detti filamenti di DNA utilizzando gruppi tiolici.

17. Metodo secondo la rivendicazione 3,  
20 caratterizzato dal fatto di comprendere la fase di contattare detti primi nanoelettrodi (2) e detti filamenti di DNA.

18. Metodo secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto di comprendere la fase di  
25 ibridizzare selettivamente detti filamenti di DNA per

scrivere lo stato logico "1".

19. Metodo secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto di comprendere la fase di non ibridizzare detti filamenti di DNA per scrivere lo stato  
5 logico "0".


20. Metodo secondo le rivendicazioni 3 e 19, caratterizzato dal fatto di comprendere la fase di rimuovere detti filamenti di DNA non ibridizzati mediante lavaggio.

10 21. Metodo secondo le rivendicazioni 3, 19 e 20, caratterizzato dal fatto di comprendere la fase di contattare detti filamenti di DNA ibridizzati e detti filamenti di DNA non ibridizzati mediante un campo elettrico orientante fra detta matrice di secondi  
15 nanoelettrodi (2) e detti nanotubi (5), per formare il legame ammidico -CONH-.

# RIASSUNTO

Vengono descritti una memoria molecolare realizzata mediante interruttori molecolari a filamenti di DNA e nanotubi di carbonio ed un relativo metodo di  
5 fabbricazione. In particolare, la memoria non volatile viene costruita secondo una architettura che prevede l'uso di nanotubi di carbonio quali connettori elettrici e di filamenti di DNA quali mezzi fisici su cui scrivere l'informazione. In altri termini, la memoria non  
10 volatile viene realizzata mediante un insieme di interruttori molecolari a filamenti di DNA, il cui indirizzamento è controllato tramite fili molecolari costituiti da nanotubi di carbonio..

Figura 18



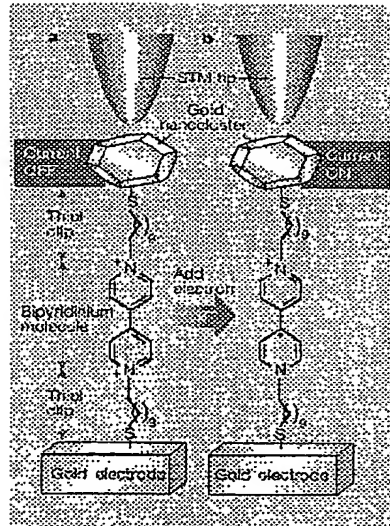


Fig.1

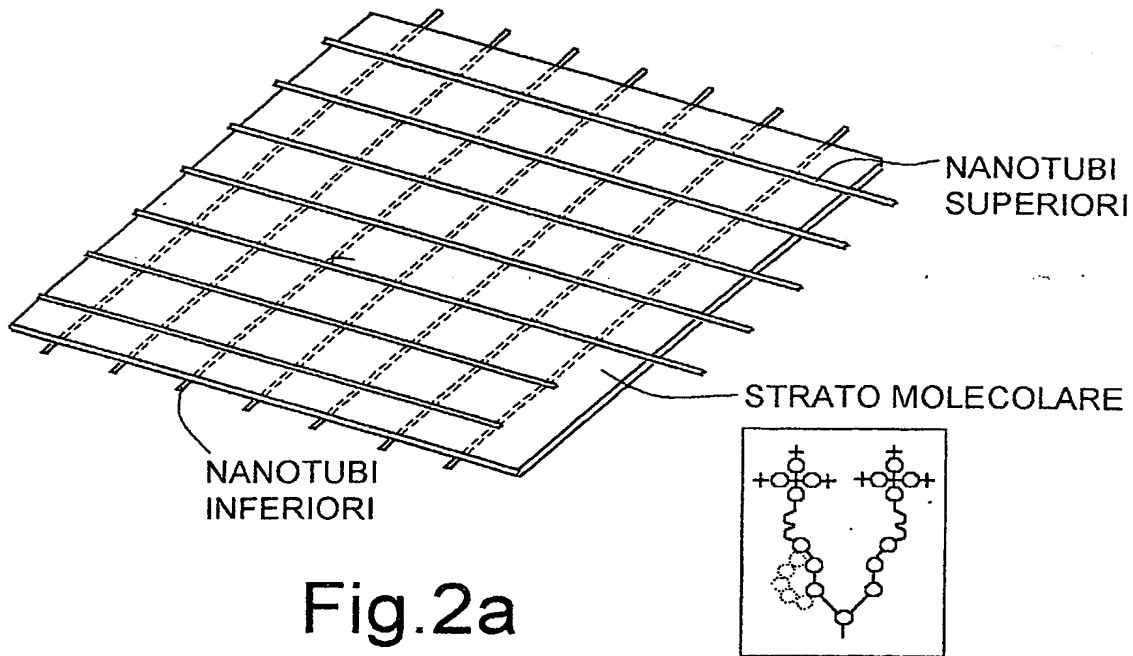


Fig.2a

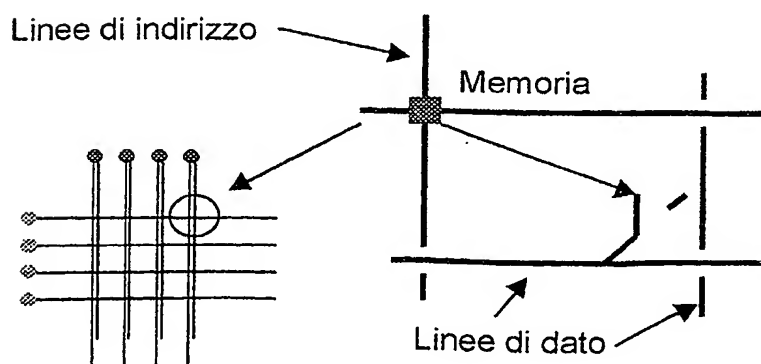


Fig.2b

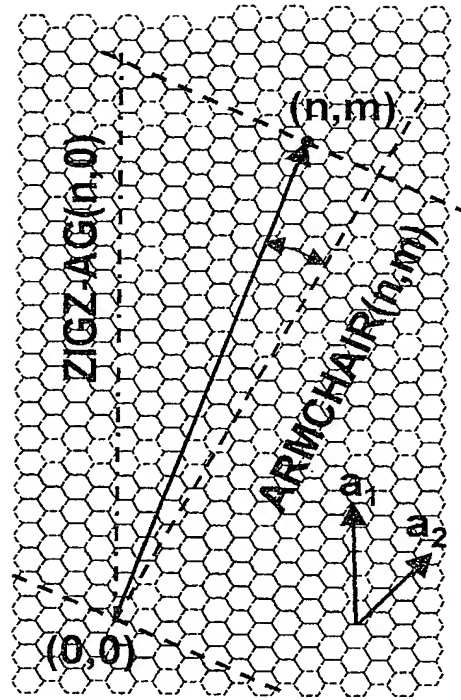


Fig.3

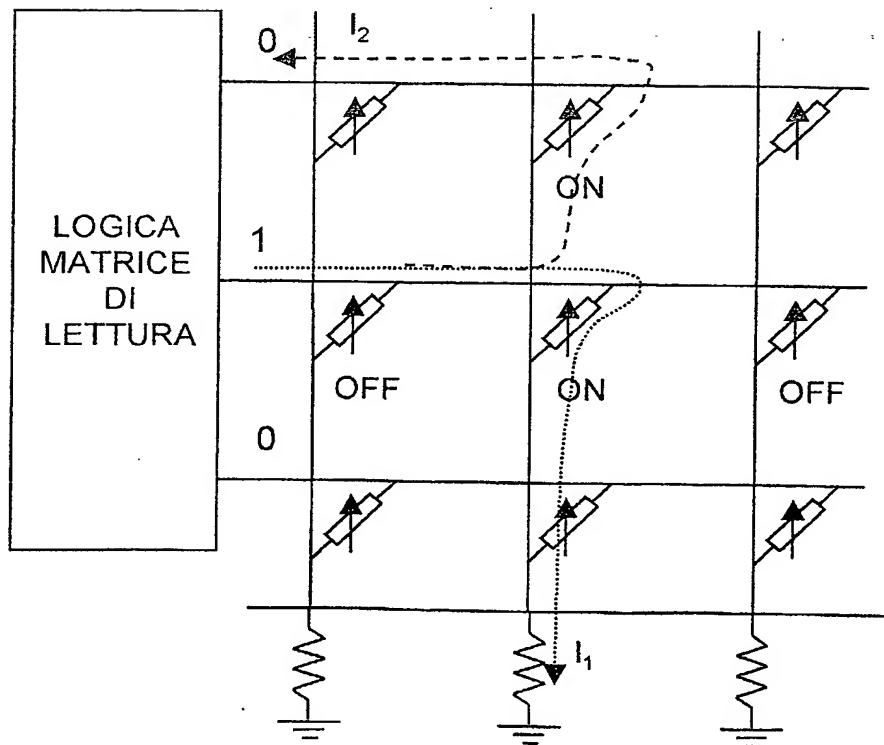


Fig.6



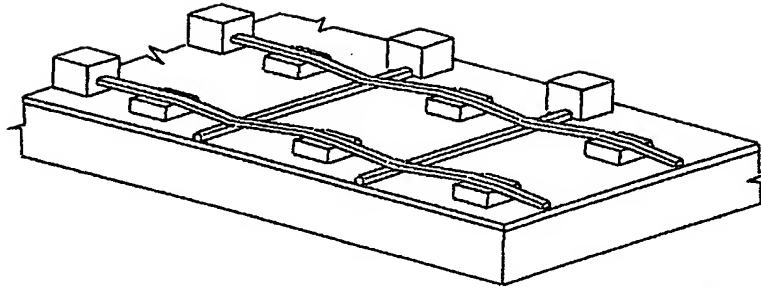


Fig.4a

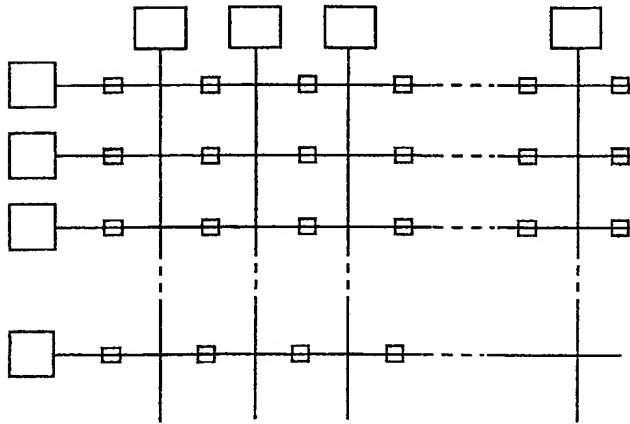
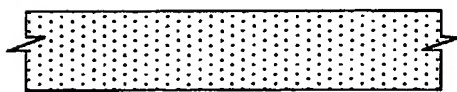
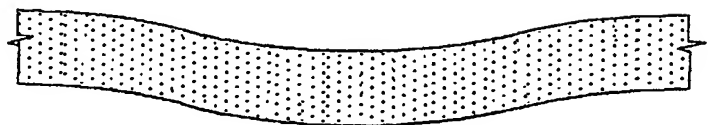


Fig.4b



OFF



ON

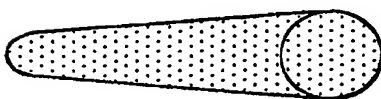


Fig.5a

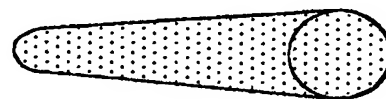


Fig.5b

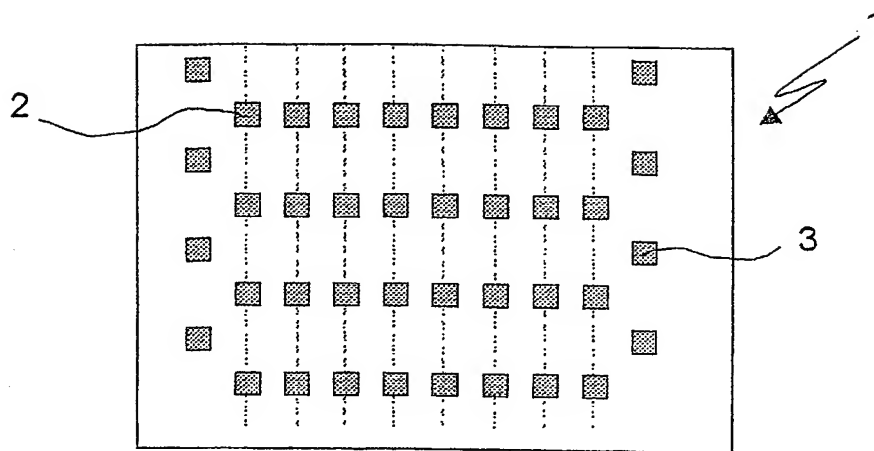


Fig. 7

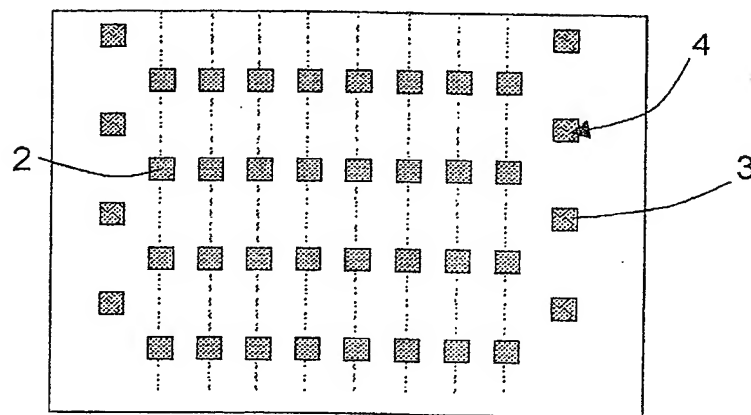


Fig. 8

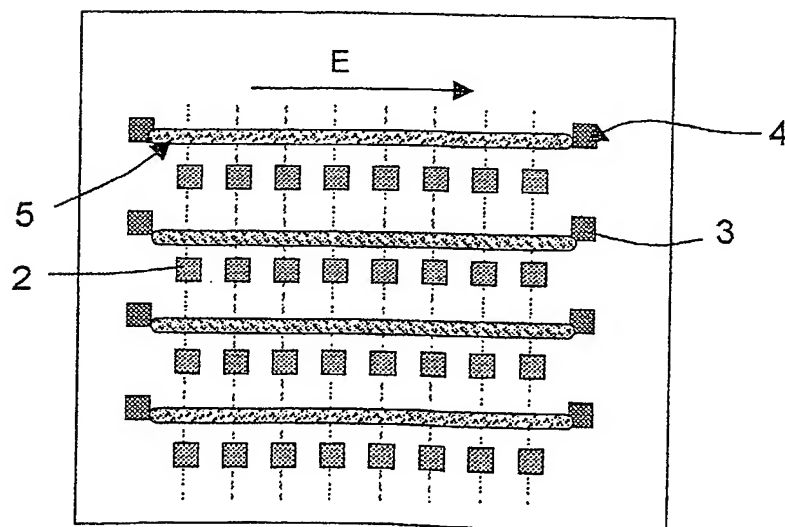


Fig. 9

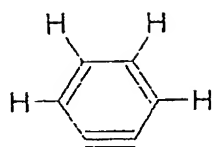


Fig.10

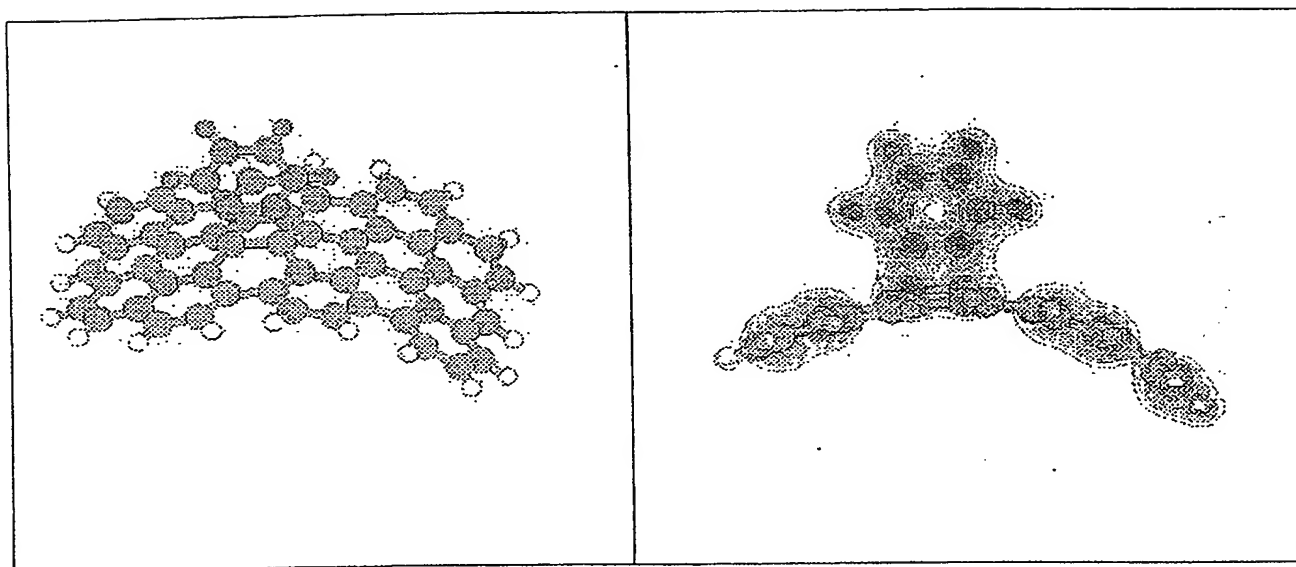


Fig.11a

Fig.11b

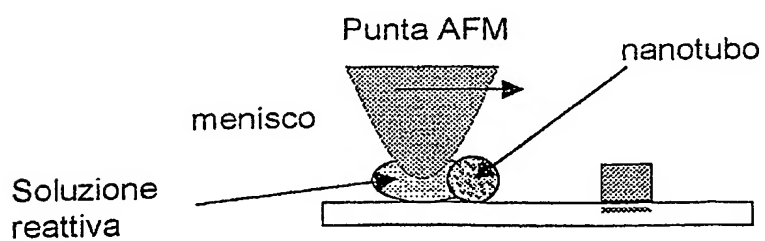


Fig.12

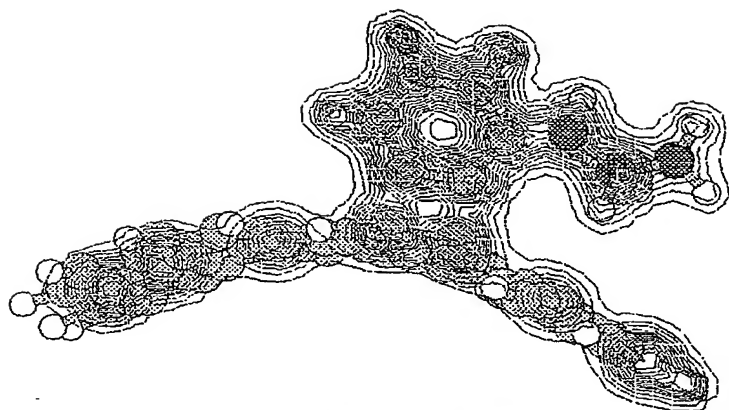


Fig.13

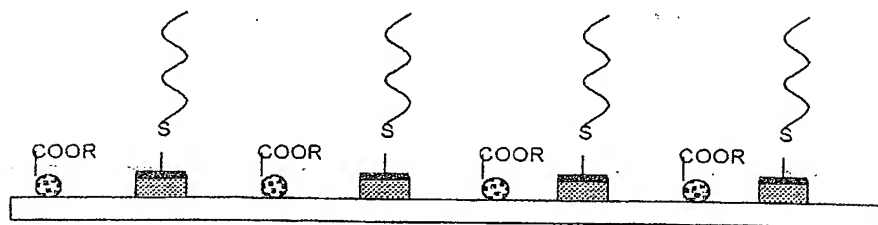


Fig.14

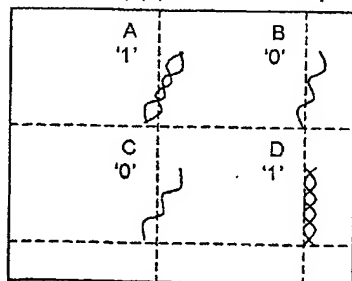


Fig.15

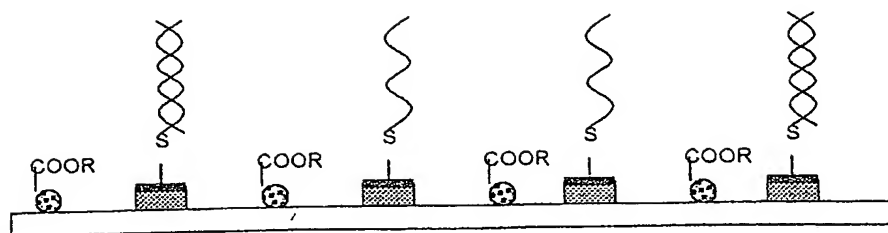


Fig.16

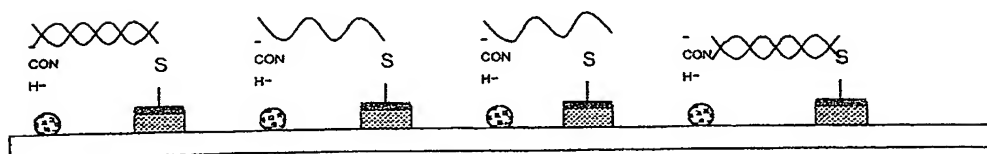


Fig.17

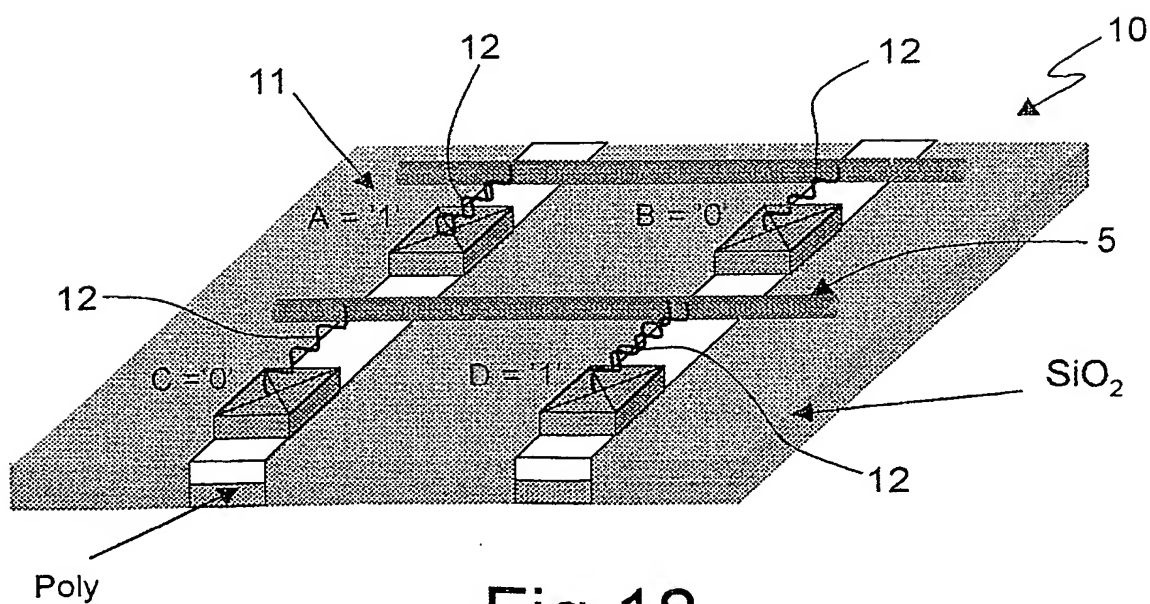


Fig.18

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**